

20. 1. 2004

RECEIVED
06 FEB 2004

WIPO PCT

PA 1088444

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

November 04, 2003

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/426,399

FILING DATE: November 15, 2002

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



M. K. Hawkins
M. K. HAWKINS
Certifying Officer

A/PRO

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)/APPLICANT(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Takashi SATO		Chiba	JAPAN
Ayako NISHIOKA		Chiba	JAPAN
Nobuo UOTANI		Shiojiri	JAPAN

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)

COMPOSITION FOR POLISHING METAL, POLISHING METHOD FOR METAL LAYER AND PRODUCTION METHOD FOR WAFER

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below.



23373

PATENT TRADEMARK OFFICE

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- Specification (Japanese Specification) ☒ Number of Pages 22 ☐ CD(s), Number _____
- ☐ Drawing(s) Number of Sheets _____ ☐ Other (specify) _____
- ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
- ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE Bruce E. Kramer

DATE November 15, 2002

TYPED or PRINTED NAME Bruce E. Kramer

REGISTRATION NO. 33,725

TELEPHONE NO. 202-293-7060

DOCKET NO. P72770

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属研磨組成物、金属膜の研磨方法および基板の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属膜の研磨に使用される金属研磨組成物、金属膜の研磨方法、基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

IC (Integrated circuit ; 集積回路) やLSI (Large Scale Integration ; 大規模集積回路) における技術の進歩により、それらの動作速度や集積規模が向上し、例えばマイクロプロセッサの高性能化やメモリチップの大容量化が急速に達成されている。これら高性能化には微細加工技術が大きく寄与しており、その微細加工技術のひとつとして、例えば、平坦化技術である化学機械研磨法が挙げられる。この化学機械研磨法は、多層配線工程における、層間絶縁膜、金属プラグ、配線金属を平坦化する際に採用されている。

ところで、配線金属においては、近年、配線遅延の問題などから銅または銅合金を使用する試みがなされている。銅または銅合金を用いた配線の製造方法では、あらかじめ溝が形成され、必要があればタンタルや窒化タンタルなどのバリヤ金属膜が薄く形成された層間絶縁膜に、ダマシン法などにより銅または銅合金を堆積する。そして、層間絶縁膜上に余分に堆積した凸部の銅または銅合金を研磨し、平坦化して配線を形成させる。

【0003】

上記の製造方法における銅または銅合金の研磨法としては、例えば、砥粒を含有する研磨剤で処理する方法が考えられるが、銅または銅合金は一般的に柔らかいので、研磨剤のみで処理した場合には、スクラッチと呼ばれる傷がつきやすく、歩留まりが非常に低くなるという問題があった。また、銅はエッチング剤により溶解することからエッチング剤を添加した研磨剤が考えられるが、余分に堆積した銅または銅合金だけでなく金属配線部までもエッチングしてしまうので、平

平坦化ができないばかりか金属配線部が削れたディッシングという現象を生じる不都合が生じた。

【0004】

そこで、このような現象を防止する銅または銅合金からなる金属膜の研磨剤として、過酸化水素、ベンゾトリアゾール、アミノ酢酸を含有し、必要があれば砥粒を含有する金属研磨組成物が特許文献1に開示されている。この金属研磨組成物では、酸化された金属膜上で、ベンゾトリアゾールが反応保護膜を形成するので、凸部を優先的に機械研磨した際に、凸部以外の部分を傷つけにくい上に、金属配線部のエッチングを防止してディッシングを防げる。その結果、平坦性を高めると共に、凹部のみに効率良く金属を残存させることができるとされている。

また、特許文献2では、銅と反応して、水に難溶性でかつ銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成する2-キノリンカルボン酸を含有する金属研磨組成物が開示されている。

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の金属研磨組成物は、平坦性やディッシング防止には効果があるものの、ベンゾトリアゾールの防食作用が強いため、研磨速度が著しく低下するという問題があった。また、特許文献2に記載の金属研磨組成物では、2-キノリンカルボン酸が著しく高価で工業的に使用することは難しかった。

【0006】

ところで、近年、銅配線の寄生容量の関係から層間絶縁膜としてLow κ 材の使用が検討されている。Low κ 材としては無機系、有機系さまざまな材料が開発されているが、次世代のLow κ 材としては、誘電率2.3未満程度のものが必要とされている。このような誘電率を達成する為には、Low κ 材のポーラス化が必須と言われているが、ポーラス材料は機械的強度が弱く、従来行われているCMP研磨圧では破壊されてしまうという問題点があった（例えば非特許文献1参照）。しかしながら、上述した従来の研磨方法は高压研磨を前提としており、低压では高速研磨が困難であった。そのため、低压で高速研磨が可能な研磨剤が求められている。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-83780号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開平9-55363号公報（特許請求の範囲）

【非特許文献1】

「最新CMPプロセスと材料技術」、技術情報協会、2002年、p1

33

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ディッシングを防止して平坦性を高くし、金属膜特に銅膜の研磨の研磨速度を向上させて低圧での高速研磨を可能にし、しかも、歩留まりが向上する安価で工業的な金属研磨組成物を提供することを目的とする。さらには、この金属研磨組成物を用いた金属膜の研磨方法および基板の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題の解決について鋭意検討した結果、金属膜の研磨において金属膜表面に重合して膜を形成する膜形成化合物を含む金属研磨組成物を用いれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の金属研磨組成物は、金属膜の研磨に用いられる金属研磨組成物において、金属膜表面にて重合して金属膜表面に重合膜を形成する膜形成化合物を含むことを特徴としている。

【0010】

本発明の金属研磨組成物においては、前記膜形成化合物は、金属膜に含まれる金属、該金属の酸化物、該金属のイオンのいずれか1種以上を触媒として重合するものであることが好ましい。

また、膜形成化合物が、フェノール化合物、芳香族ジアミン化合物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、前記フェノール化合物は、2個以上の

2002-317705

フェノール性水酸基を有する化合物であることがさらに好ましく、前記2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物が、カテコール、ピロガロール、ガリック酸、タンニン酸、ポリフェノールから選ばれる少なくとも1種であることが特に好ましい。さらに、前記ポリフェノールが、タンニンであることが好ましい。

【0011】

また、本発明の金属研磨組成物は、酸化剤を更に含み、前記重合が酸化重合であることが好ましい。

酸化剤を含む場合には、酸化剤が、酸素、オゾン、過酸化水素、過硫酸アンモニウムから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また、本発明の金属研磨組成物は、有機酸および／またはアミノ酸を更に含むことができる。

有機酸および／またはアミノ酸を更に含む場合には、有機酸が、酢酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、蔞酸、フタル酸から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また、本発明の金属研磨組成物は、前記金属膜に含まれる金属、該金属の酸化物、該金属のイオンのいずれかと反応して不溶性の錯体を形成する錯体形成化合物を更に含むことができる。

錯体形成化合物を含む場合には、錯体形成化合物が、アゾール類であることが好ましい。さらに、アゾール類の中でもベンゾトリアゾールが好ましい。

さらに、本発明の金属研磨組成物は、砥粒を更に含むことができる。

砥粒を含む場合には、砥粒として、シリカ、アルミナ、セリア、有機砥粒から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

【0012】

また、上述した金属研磨組成物においては、凹部を有する基板上に前記凹部を覆うように充填している金属膜の研磨に使用される金属膜研磨用金属研磨組成物であってもよい。

その場合、前記凹部を有する基板上には、バリや金属膜が形成されていてもよい。

また、前記金属膜に含まれる金属が、銅または銅を含有する合金からなること

が好ましい。

バリヤ金属膜が形成された場合には、バリヤ金属膜が、タンタル系金属からなることが好ましい。

【0013】

本発明の金属膜の研磨方法は、上述した金属研磨組成物を用いて金属膜を研磨して、平坦化することを特徴としている。

本発明の基板の製造方法は、上述した金属膜の研磨方法によって、凹部を有する基板上に形成され、前記凹部を覆うように充填している金属膜を研磨して平坦化する工程を有することを特徴としている。

【0014】

すなわち、以下(1)～(21)の発明に関する。

(1) 金属膜の研磨に用いられる金属研磨組成物において、金属膜表面にて重合して金属膜表面に重合膜を形成する膜形成化合物を含むことを特徴とする金属研磨組成物。

(2) 前記膜形成化合物は、金属膜に含まれる金属、該金属の酸化物、該金属のイオンのいずれか1種以上を触媒として重合するものである前項1に記載の金属研磨組成物。

(3) 前記膜形成化合物が、フェノール化合物、芳香族ジアミン化合物から選ばれる少なくとも1種である前項1または2に記載の金属研磨組成物。

(4) 前記フェノール化合物は、2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物である前項3に記載の金属研磨組成物。

(5) 前記2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物が、カテコール、ピロガロール、ガリック酸、タンニン酸、ポリフェノールから選ばれる少なくとも1種である前項4に記載の金属研磨組成物。

(6) 前記ポリフェノールが、タンニンである前項5に記載の金属研磨組成物。

(7) 前記金属研磨組成物が、酸化剤を更に含み、前記重合が酸化重合である前項1ないし6のいずれかに記載の金属研磨組成物。

(8) 前記酸化剤が、酸素、オゾン、過酸化水素、過硫酸アンモニウムか

ら選ばれる少なくとも1種である前項3ないし7のいずれかに記載の金属研磨組成物。

(9) 有機酸および／またはアミノ酸を更に含む前項1ないし8のいずれかに記載の金属研磨組成物。

(10) 前記有機酸が、酢酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、蔞酸、フタル酸から選ばれる少なくとも1種である前項9に記載の金属研磨組成物。

(11) 前記金属膜に含まれる金属、該金属の酸化物、該金属のイオンのいずれかと反応して不溶性の錯体を形成する錯体形成化合物を更に含む前項1ないし10のいずれかに記載の金属研磨組成物。

(12) 前記錯体形成化合物が、アゾール類である前項11に記載の金属研磨組成物。

(13) 前記アゾール類がベンゾトリアゾールである前項12に記載の金属研磨組成物。

(14) 砥粒を更に含む前項1ないし13のいずれかに記載の金属研磨組成物。

(15) 前記砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、有機砥粒から選ばれる少なくとも1種からなる前項14に記載の金属研磨組成物。

(16) 前項1ないし15のいずれかに記載の金属研磨組成物であって、凹部を有する基板上に前記凹部を覆うように充填している金属膜の研磨に使用される金属膜研磨用金属研磨組成物。

(17) 前記凹部を有する基板上には、バリや金属膜が形成されている前項16に記載の金属膜研磨用金属研磨組成物。

(18) 前項1ないし17のいずれかに記載の金属研磨組成物であって、前記金属膜に含まれる金属が、銅または銅を含有する合金である金属膜研磨用金属研磨組成物。

(19) 前記バリや金属膜が、タンタル系金属からなる前項17または18に記載の金属研磨用金属研磨組成物。

(20) 前項1ないし19のいずれかに記載の金属研磨組成物を用いて金

属膜を研磨して平坦化することを特徴とする金属膜の研磨方法。

(21) 前項20に記載の金属膜の研磨方法によって、凹部を有する基板上に形成され、前記凹部を覆うように充填している金属膜を研磨して平坦化する工程を有することを特徴とする基板の製造方法。

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

はじめに、金属研磨組成物について説明する。この金属研磨組成物は、金属膜の研磨に用いられるものであって、金属膜表面にて重合して金属膜表面に重合膜を形成する膜形成化合物を含むものである。また、金属研磨組成物は、通常、水溶液である。

この金属研磨組成物で研磨される金属膜は、例えば、金属が充填されて配線をなす溝あるいは開口部が形成された基板上に形成されたものである。ここで、金属膜に含まれる金属としては、例えば、アルミニウム、銅、タングステン、ニッケル、タンタル、窒化タンタル、ルテニウムや白金などの白金族金属またはこれら金属の合金が挙げられる。これらの中でも、配線に用いられる銅または銅合金が好ましい。また、基板としては、例えば、半導体からなるものなどが使用される。

【0015】

膜形成化合物としては、金属膜表面で選択的に重合して金属膜表面に重合膜を形成するもの、重合した後に選択的に金属膜表面に化学的あるいは物理的に吸着するものが挙げられ、いずれであっても構わないが、重合膜を均一に形成できることから、金属膜表面で選択的に重合して金属膜表面に重合膜を形成するものが好ましい。

【0016】

金属膜表面で選択的に重合して金属膜表面に重合膜を生成させるものとしては、金属膜が重合に関与するものが好ましく、中でも、金属膜表面での重合の選択性が高くなることから、金属膜の金属、その金属の酸化物、金属のイオンが、重合を促進する触媒などになりうるものが好ましい。

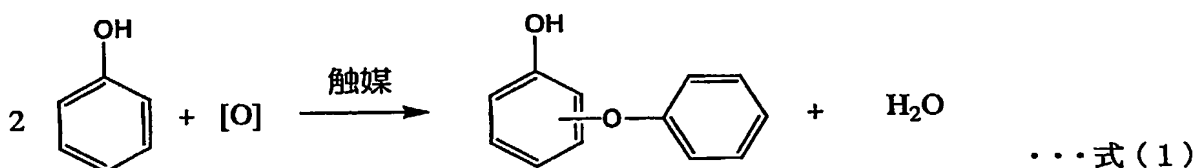
膜形成化合物の重合としては、酸化重合、縮合重合などが挙げられるが、簡便

性などから酸化重合が好ましい。

ここで、酸化重合の一例として、フェノールの重合を下記式(1)に示す。この重合反応においては、2分子のフェノールが酸素と反応して重合するが、その際、金属イオンなどが触媒として働き、酸化重合を促進する。そして、このような重合反応が連鎖的に生じることで金属膜表面に重合膜が形成される。

【0017】

【化1】



【0018】

金属、金属酸化物、金属イオンが触媒として関与して酸化重合を起こす膜形成化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロカテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、ガリック酸、コーヒー酸、タンニン酸、エラジ酸、カテキン、ピロカテキンなどの低分子のフェノール化合物、五倍子タンニン、没食子タンニン、チェストナットタンニン、タラタンニン、ガンビアタンニン、ミラボラムタンニン、スマックタンニンなどの加水分解型タンニン、ミモサタンニン、ケブラチョタンニン、ワットルタンニン、柿タンニンなどの縮合型タンニン、ネオクロロゲン酸、イソクロロゲン酸、クリプトクロロゲン酸などのクロロゲン酸、リグニン、ノボラック、ポリビニルフェノールなどのポリフェノール、ピリジン、p-ジアミノベンゼンなどの芳香族アミンが挙げられる。

【0019】

これらのうち、好ましくは2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物である。2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物としては、クレゾール、カテコール、ピロカテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、ガリック酸、コーヒー酸、タンニン酸、エラジ酸、カテキン、ピロカテキンなどの低分子フェノール化合物、五倍子タンニン、没食子タンニン、チェストナットタンニン、タラタンニン、ガンビアタンニン、ミラボラムタンニン、スマック

タンニンなどの加水分解型タンニン、ミモサタンニン、ケブラチョタンニン、ワットルタンニン、柿タンニンなどの縮合型タンニン、ネオクロロゲン酸、イソクロロゲン酸、クリプトクロロゲン酸などのクロロゲン酸、リグニンなどのポリフェノールが挙げられる。更に好ましくは、一分子中に2個以上のフェノールを有する化合物で、五倍子タンニン、没食子タンニン、チェストナットタンニン、タラタンニン、ガンピアタンニン、ミラボラムタンニン、スマックタンニンなどの加水分解型タンニン、ミモサタンニン、ケブラチョタンニン、ワットルタンニン、柿タンニンなどの縮合型タンニン、ネオクロロゲン酸、イソクロロゲン酸、クリプトクロロゲン酸などのクロロゲン酸、リグニンなどのポリフェノールが挙げられる。これらは重合性部位であるフェノール性基を2つ以上持つことから、重合時、速やかに架橋して水不溶性の重合物を形成するため金属膜表面に効率的に重合膜を形成させることができる。

また、上述した2個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物の中でも、特に速やかに重合膜を形成する点で、カテコール、ピロガロール、ガリク酸、タンニン酸、ポリフェノールが好ましい。さらに、ポリフェノールの中では、タンニンが好ましい。

【0020】

金属研磨組成物における膜形成化合物の含有量は、0.001～20質量%であることが好ましく、0.002～5質量%であることがより好ましく、0.005～1質量%であることが更に好ましい。0.001質量%未満であると、エッチング抑制、研磨速度向上の効果が十分に発揮されないことがあり、20質量%を超えると、含有量に比した効果が発揮されず、金属研磨速度を落とすばかりか経済的にも有利ではない。

【0021】

金属研磨組成物には、更に酸化剤が含まれていることが好ましい。酸化剤が含まれていれば、金属または金属合金を酸化することで、研磨速度をより向上させることができると共に、膜形成化合物の重合を促進させることができる。

酸化剤としては、例えば、酸素、オゾン、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、エチルベンゼンヒドロパーオキシドなどのアルキルパーオキ

サイド、過酢酸、過安息香酸などの過酸、過マンガン酸カリウム、ヨウ素酸カリウム、過硫酸アンモニウム、ポリオキソ酸などが挙げられる。これらの酸化剤のうち、安定して研磨速度を速くできることから、酸素、オゾン、過酸化水素、過硫酸アンモニウムから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましく、特に、金属元素を有さず、分解生成物の処理がしやすい過酸化水素が好ましい。

【0022】

酸化剤の含有量としては、金属研磨組成物中の0.01～30質量%であることが好ましく、0.1～20質量%であることがより好ましく、0.5～10質量%であることが更に好ましい。0.01質量%未満であると、十分な添加効果が得られず、研磨速度が向上しないことがあり、30質量%を超えると、含有量に比した効果が発揮されないため、無駄になるばかりか逆に研磨速度を抑制する場合もある。

【0023】

また、金属研磨組成物には、更に、有機酸やアミノ酸を含有させることができる。有機酸やアミノ酸は、金属をエッチングして研磨を促進すると共に、研磨を安定させることができる。なお、このような有機酸やアミノ酸はエッチング剤と呼ばれることがある。

有機酸やアミノ酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタ酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸などのカルボン酸及びそれらの塩、グリシン、L-アラニン、β-アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3,5-ジヨード-L-チロシン、β-(3,4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、

4-ヒドロキシー-L-プロリン、L-シスチン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-シスチン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-シスチン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 δ -ヒドロキシー-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、およびL-トリプトファンなどのアミノ酸が挙げられる。これらの有機酸やアミノ酸は1種を添加しても良いし、2種以上を混合して添加しても良い。

また、上述した有機酸およびアミノ酸の中でも、入手容易であることから、酢酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、蔞酸、フタル酸が好ましい。

【0024】

有機酸およびアミノ酸の含有量としては、金属研磨組成物に対して0.01～10質量%であることが好ましく、0.02～5質量%であることがより好ましく、0.05～2質量%であることが更に好ましい。0.01質量%以下では、研磨速度を向上させることができないことがあり、10質量%以上では、金属または金属合金のエッチング速度が速くなりすぎて、ディッシングを十分に抑制できず、平坦化できないおそれがある。

【0025】

この金属研磨組成物は、砥粒を含有していなくてもよいが、研磨速度をより高める目的などで含有させることもできる。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、有機砥粒が挙げられ、このうち、スクラッチと研磨性を兼ね備えたシリカが好ましい。

砥粒の含有量は、含有量が多いとディッシングやスクラッチの原因になることから、金属研磨組成物中の30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

【0026】

金属研磨組成物には、適切に研磨し、平坦性をより向上させるために、上述し

た膜形成化合物以外の金属保護膜形成剤や防食剤を含有させることができる。このような金属保護膜形成剤または防食剤としては、例えば、金属、金属酸化物、金属イオンと反応して不溶性の錯体を形成する錯体形成化合物などが挙げられる。

錯体形成化合物の中でも、金属保護膜形成性や防食性に優れることから、アゾール類が好ましい。アゾール類としては、例えば、ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸、ベンズイミダゾール、テトラゾール等またはその塩などが挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾールが好ましい。

金属保護膜形成剤および防食剤の含有量は、金属研磨組成物の研磨性を低下させないために、金属研磨組成物中の5質量%以下であることが好ましく、2質量%であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましい。

【0027】

また、金属研磨組成物には、性能、物性などに悪影響を及ぼさない範囲で、無機酸やその塩またはアルカリを含有させることができる。無機酸やその塩またはアルカリは、安定した研磨性能を維持したり、pH調整剤、緩衝剤などの役割を果たしたりする。

無機酸としては、例えば、炭酸、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸などの酸が挙げら

れ、それらの無機酸の塩としてはアンモニウム塩またはカリウム塩が挙げられる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウムが挙げられる。

これら無機酸またはその塩またはアルカリの含有量は、金属研磨組成物の研磨性を低下させないために、金属研磨組成物中の10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。

【0028】

さらに、金属研磨組成物には、必要に応じて、水溶性ポリマーや界面活性剤を含有させることができる。水溶性ポリマーや界面活性剤を含有させれば、膜形成化合物などの分散性を向上させることができる。

水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸やそのアンモニウム塩、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリメトキシエチレン、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0029】

界面活性剤としては、カチオン性、アニオン性及び非イオン性のいずれも使用することができる。カチオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪族アミン塩、脂肪族アンモニウム塩等が挙げられる。また、アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹸、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル等のリン酸エステル塩などが挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル型、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル等のエーテルエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、グリセリンエステル、ソルビタンエステル等のエステル型などが挙げられる。

これら水溶性ポリマーおよび界面活性剤の添加量は、金属研磨組成物の研磨性

を低下させないために、金属研磨組成物中の5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましい。

【0030】

金属研磨組成物は、pH2～12までの間で使用されることが好ましく、pH3～10までの間で使用されることがより好ましく、pH5～9.5までの間で使用されることが更に好ましい。このような範囲にpHを調整することを目的として、前記エッチング剤、前記無機酸または無機酸塩を用いたり、アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物を用いたりすることもできる。

【0031】

以上のような金属研磨組成物では、膜形成化合物が金属膜表面で重合して金属膜表面に重合膜を形成し、これが保護膜になるので、凸部を機械研磨した際には、凸部以外のエッチングを防止でき、ディッシングを防止できる。そして、凸部では、保護膜が容易に剥がされるので、研磨速度が向上して、低圧で高速研磨することが可能になる。また、重合膜によって金属膜の傷付きを防止できるので、歩留まりが向上する。

また、この金属研磨組成物は、多層配線部の配線をなす金属膜の研磨に適している。

【0032】

次に、上述した金属研磨組成物を用いて金属膜を研磨する研磨方法および基板の製造方法の一例について説明する。

この金属膜の研磨方法では、基板を保持するホルダーと研磨布を貼り付けた研磨定盤とを有する研磨装置を使用することができる。このような研磨装置を使用した場合には、研磨装置の研磨定盤の研磨布上に上述した金属研磨組成物を供給しながら、研磨される金属膜を有する基板を研磨布に押し当てた状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって金属膜を研磨する。

その際の研磨定盤の研磨布上に金属研磨組成物を供給する方法としては、例えば、ポンプなどで連続的に供給する方法などが挙げられる。また、金属研磨組成物は全ての成分を含んだ1液で供給されてもよいが、液の安定性を考慮して過酸

化水素の溶液とそれ以外の成分とを別ラインで供給することもできる。別ラインで2液以上を供給する場合には、研磨布到達直前に1液に混合して供給することもできるし、別ラインで2液のまま研磨布上に供給することも可能である。

また、研磨布としては、例えば、一般的な不織布、発泡ポリウレタンなどを使用できる。

【0033】

このような研磨方法により、金属膜が平坦化された基板を製造することができる。その基板の製造方法では、まず、層間絶縁膜を基板上に形成し、次いで、基板上の層間絶縁膜に配線を形成するための溝および開口部などの凹部を形成し、層間絶縁膜上に薄くバリヤ金属膜を形成する。続いて、バリヤ金属膜上に、凹部を充填するように、メッキなどの方法により銅などの金属からなる金属配線用の金属膜を形成させる。そして、この金属膜を、上述した研磨方法によって研磨し、必要があればバリヤ金属膜および層間絶縁膜をさらに研磨平坦化して、金属膜が平坦化された基板を製造する。

ここで、層間絶縁膜としては、酸化ケイ素膜、HSQ、MSQなどのケイ素を多量に含む無機系の層間絶縁膜やベンゾシクロブテンからなる膜のような有機系層間絶縁膜を用いることができ、さらには、これらに空孔を持たせた低誘電率層間絶縁膜を用いることもできる。また、バリヤ金属膜としては、バリヤ性が高いことから、タンタル、窒化タンタルなどのタンタル系金属を用いることが好ましい。

【0034】

以上説明した金属膜の研磨方法では、上述した金属研磨組成物を用い、膜形成化合物によって金属膜上に重合膜を形成してから研磨するので、ディッシングを防止する。そして、凸部では研磨により、保護膜が容易に剥がされるので、研磨速度が向上すると考えられる。

また、本発明の基板の製造方法では、上述した研磨方法で金属膜を研磨する工程を有するので、平坦性の優れた基板を低圧で高速に製造することができる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

〈研磨速度テスト〉

下記の条件で、研磨装置の研磨定盤の研磨布上に金属研磨組成物を供給しながら、基板を研磨布に押し当てた状態で研磨定盤と基板を相対的に動かして金属膜を研磨し、そのときの研磨速度を測定した。

基板：4×4 cmに切断した銅膜付きシリコンウエハ

基板と研磨定盤との相対速度：54 m/分

研磨圧力：10 MPa

研磨パッド：ロデールニッタ社製 IC1000/SUBA400

金属研磨組成物供給速度：13 ml/分

研磨速度の測定：研磨前後の電気抵抗値から換算した。

〈エッチングテスト〉

2 cm×2 cmの銅板を金属研磨組成物に浸け、銅板の減少量から、1分間当たりのエッチング速度を計算した。

【0036】

〈研磨特性テスト〉

実際の研磨特性を評価するために、下記の条件で、研磨装置の研磨定盤の研磨布上に金属研磨組成物を供給しながら、パターンが形成された基板を研磨布に押し当てた状態で研磨定盤と基板を相対的に動かして金属膜を研磨し、そのときの段差を測定した。

基板：タンタルがバリや金属膜として用いられ、深さが500 nmの溝が形成された1200 nmの銅膜が付いたシリコンウエハを4×4 cmに切った基板。

基板と研磨定盤との相対速度：54 m/分

研磨圧力：30 MPa

研磨パッド：ロデールニッタ社製 IC1000/SUBA400

金属研磨組成物供給速度：13 ml/分

段差の測定：触診式の段差測定計を用い、100 μm/100 μmのライン/スペースでの段差を測定した。なお、研磨によって段差が十分に小さくされている場合を「段差緩和性が高い」という。

【0037】

(参考例1～3) 柿タンニンの重合性

柿タンニンの重合性について検討した。柿タンニン、過酸化水素を表1に示す組成でサンプルピンにとり、最後に酢酸銅の水溶液を添加して溶液の様子を観察した。

参考例1では液が茶色に変色すると共に溶液が固まりゲル化した。これに対して酢酸銅を添加しなかった参考例3では全く変化がなかった。また、過酸化水素を添加しなかった参考例2では溶液の色は変化した但しゲル化は起こらなかった。ここで、参考例1のゲル化物が柿タンニン由来のものであるかを確認するために、単離乾燥したゲル化物と原料柿タンニンの赤外分光スペクトルを測定した。測定はKBr法を採用した。その結果、柿タンニンでは、フェノールO-H伸縮振動(3406 cm^{-1})、芳香族C-H伸縮振動(2933 cm^{-1})、エステルC=O伸縮振動(1697 cm^{-1})、芳香族C-C環伸縮振動(1610 cm^{-1})の吸収が確認された。さらに、ゲル化物でも、フェノールO-H伸縮振動(3423 cm^{-1})、芳香族C-H伸縮振動(2922 cm^{-1})、エステルC=O伸縮振動(1722 cm^{-1})、芳香族C-C環伸縮振動(1624 cm^{-1})の吸収が確認された。これらにより、ゲル化物は柿タンニン由来の重合物であることが確認された。

つまり、柿タンニンは酢酸銅が関与して過酸化水素により酸化重合しゲル化したと考えられる。このことから柿タンニンは、膜形成化合物として銅膜上で重合膜を形成すると考えられる。

【0038】

【表1】

	参考例1	参考例2	参考例3
柿タンニン(質量%)	0.1	0.1	0.1
酢酸銅 (質量%)	0.14	0.14	0
過酸化水素(質量%)	0.2	0	0.2
液の様子	液は徐々に粘度が高くなり、60分後一部がゲル化した。	60分経過してもゲル化は起こらなかった。	全く変化なし。

【0039】

(実施例1～3、比較例1)

膜形成化合物である柿タンニン、有機酸であるリンゴ酸、酸化剤である過酸化水素を用いて実施例1～3および比較例1の金属研磨組成物を表2のように調製し、上述したエッチングテストを行った。柿タンニン、リンゴ酸、過酸化水素を含有する金属研磨組成物を用いた実施例1では、銅板表面に速やかに膜が形成され、エッチングが適度に抑制されていた。なお、この膜を水で洗浄した後、乾燥して参考例1と同様に赤外分光スペクトルを測定した。その結果、フェノールO-H伸縮振動 (3418 cm^{-1})、芳香族C-H伸縮振動 (2925 cm^{-1})、エステルC=O伸縮振動 (1711 cm^{-1})、芳香族C-C環伸縮振動 (1620 cm^{-1})の吸収が確認された。すなわち、この膜は、柿タンニン由来の重合物であることが確認された。

また、リンゴ酸を含有しない金属研磨組成物を用いた実施例2、過酸化水素を含有しない金属研磨組成物を用いた実施例3ではエッチングされず、銅板表面にゲル状膜の生成が確認された。

一方、比較例1では、リンゴ酸と過酸化水素を含有し、柿タンニンを含有しない組成物を用いており、金属研磨組成物からなる液は薄い青色に変化し、基板は過度にエッチングされていた。

【0040】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
柿タンニン(質量%)	1.0	1.0	1.0	なし
リンゴ酸 (質量%)	1.0	なし	1.0	1.0
過酸化水素(質量%)	2.0	2.0	なし	2.0
エッチング速度 (nm/分)	41	0	0	104
基板の様子	適度にエッチングされていた。 数分後、銅板上厚さ数mmの透明のゲル化物が付着していた。	エッチングされず。 60分後、銅板上にゲル化物が付着しているのが確認できた。	エッチングされず。 120分後、銅板上にゲル化物が付着しているのが確認できた。	液は薄い青色に変化し、銅板は過度にエッチングされていた。

【0041】

(実施例 4～10、比較例 2～6)

膜形成化合物である柿タンニンあるいは五倍子タンニン、防食剤であるベンゾトリアゾール、酸化剤である過酸化水素、砥粒であるコロイダルシリカ、表中の有機酸あるいはアミノ酸を配合して実施例 4～10 および比較例 2～6 の金属研磨組成物を表 3、表 4 のように調製した。そして、銅薄膜（金属膜）が形成されたブランケットウエハ（基板）の研磨速度およびエッチング速度を測定した。その結果についても、表 3、表 4 に示した。

【0042】

2002-317705

【表3】

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
重合性化 合物 (質量%)	柿タン ニン	0.15	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05
	五倍子 タンニ ン						0.05	
防食材(質量%)				0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
酸化剤(質量%)		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
砥粒(質量%)								1.0
有機酸・アミノ酸 (質量%)			クエン 酸 0.5	クエン 酸 0.5	乳酸 0.5	蔞酸 0.5	クエン 酸 0.5	クエン 酸 0.5
研磨圧力 (gf/cm ²)		100	100	100	100	100	100	100
研磨速度 (nm/分)		173	722	873	503	781	642	998
エッチング速度 (nm/分)		0	62	65	26	8	55	60

防食剤；ベンソトリアゾール、酸化剤；過酸化水素、砥粒；コロイダルシリカ

【0043】

【表4】

		比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
重合性化 合物 (質量%)	柿タン ニン					
	五倍子 タンニ ン					
防食材(質量%)			0.01	0.01	0.01	
酸化剤(質量%)		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
砥粒(質量%)						
有機酸・アミノ酸 (質量%)		クエン酸 0.5	クエン酸 0.5	乳酸 0.5	蔞酸 0.5	
研磨圧力 (gf/cm ²)		100	100	100	100	100
研磨速度(nm/分)		499	336	263	554	1
エッチング速度 (nm/分)		52	32	29	0	0

防食剤；ベンソトリアゾール、酸化剤；過酸化水素、砥粒；コロイダルシリカ

【0044】

実施例4では、エッチング剤を有していなかったため、エッチング速度が0であつたにもかかわらず、柿タンニンから形成された重合膜がブランケットウエハ

上に形成されていたので、研磨速度は173 nm/分となった。

実施例5では、柿タンニンとクエン酸とを有していたので、実施例4に比して研磨速度が向上した。

実施例6では、柿タンニン、過酸化水素、クエン酸に加えてベンゾトリアゾールをさらに含有していたので、実施例5に比して研磨速度がさらに向上した。すなわち、柿タンニンとベンゾトリアゾールの相乗効果が発揮された。

実施例7、実施例8では、エッチング剤を乳酸、蔞酸に変更したこと以外は実施例6と同様であり、研磨速度は十分に速かった。

実施例9では、膜形成化合物として五倍子タンニンを用いたが、柿タンニンと同様の効果を発揮し、研磨速度は十分に速かった。

実施例10では、平均粒径0.12 nmのコロイダルシリカを1質量%含有しており、研磨速度が著しく向上した。

【0045】

一方、比較例2～6では、膜形成化合物である柿タンニンあるいは五倍子タンニンを含有していなかったため、研磨速度が十分に速くならなかった。すなわち、比較例6と実施例2、比較例2と実施例5、比較例3と実施例6、比較例4と実施例7、比較例5と実施例8とを比較すると、いずれも柿タンニンを含有しない比較例は、研磨速度が低かった。

【0046】

(実施例11)

リンゴ酸0.15質量%、ポリアクリル酸（分子量25000）0.15質量%、ベンゾトリアゾール0.2質量%、柿タンニン0.05質量%、過酸化水素9.0質量%を混合した水溶液を金属研磨組成物として用いた。この金属研磨組成物を用い、上述した研磨速度テストにより求めた研磨速度は350 nm/分であり、上述したエッチングテストより求めたエッチング速度は1 nm/分であった。

また、この金属研磨組成物を用い、パターンが形成され、タンタルバリア膜を有するウエハ（基板）を研磨した。そして、その際の研磨特性テストを上述した方法に基づいて行った。ウエハのタンタルバリア膜が露出するまで研磨して、ウ

2002-317705

エハの段差を測定したところ、35 nmであった。したがって、段差緩和性が高く、ディッシングが少ないことがわかった。また、ウエハ上には全くキズは見られなかった。このように膜形成化合物である柿タンニンを含むることにより、段差緩和性、ディッシングを低下させることなく研磨速度を向上することができた。

【0047】

(比較例7)

柿タンニンを含むさせなかったこと以外は実施例11と同様にして金属研磨組成物を得た。上述した研磨速度テストにより求めた研磨速度は256 nm/分であり、上述したエッチングテストより求めたエッチング速度は1 nm/分であった。また、実施例11と同様にしてパターン付きウエハを研磨したてウエハの段差を測定したところ、34 nmであった。ウエハ上には全くキズはなかった。

【0048】

【発明の効果】

本発明の金属研磨組成物によれば、ディッシングを防止できるので、平坦性を高くでき、金属膜特に銅膜の研磨の研磨速度を向上させて低圧での高速研磨を可能にする。また、金属膜の傷付きが防止されるので、歩留まりが向上する。しかも、安価であるため、工業的である。

さらに、本発明の金属膜の研磨方法によれば、金属膜を低圧で高速研磨して平坦化することができ、本発明の基板の製造方法によれば、平坦性の優れた基板を低圧で製造することができる。

United States Patent & Trademark Office

Office of Initial Patent Examination

Application papers not suitable for publication

SN 601426399 Mail Date 11-15-02

- ☒ Non-English Specification
- ☐ Specification contains drawing(s) on page(s) _____ or table(s) _____
- ☐ Landscape orientation of text ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Handwritten ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ More than one column ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Improper line spacing ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Claims not on separate page(s)
- ☐ Abstract not on separate page(s)
- ☐ Improper paper size -- Must be either A4 (21 cm x 29.7 cm) or 8-1/2"x 11"
 - ☐ Specification page(s) _____ ☐ Abstract
 - ☐ Drawing page(s) _____ ☐ Claim(s)
- ☐ Improper margins
 - ☐ Specification page(s) _____ ☐ Abstract
 - ☐ Drawing page(s) _____ ☐ Claim(s)
- ☐ Not reproducible

<u>Reason</u> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Paper too thin <input type="checkbox"/> Glossy pages <input type="checkbox"/> Non-white background 	<u>Section</u> <ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Specification page(s) _____ <input type="checkbox"/> Drawing page(s) _____ <input type="checkbox"/> Abstract <input type="checkbox"/> Claim(s)
---	---
- ☐ Drawing objection(s)
 - ☐ Missing lead lines, drawing(s) _____
 - ☐ Line quality is too light, drawing(s) _____
 - ☐ More than 1 drawing and not numbered correctly
 - ☐ Non-English text, drawing(s) _____
 - ☐ Excessive text, drawing(s) _____
 - ☐ Photographs capable of illustration, drawing(s) _____